

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Particulate washing compsn. contg. synthetic anionic sulphate or sulphonate tenside - nonionic tenside, water soluble organic builder, water insol. inorganic builder, protease and cellulase**

**Patent Number : DE4224947**

*International patents classification : C11D-003/386 C11D-001/83 C11D-003/12*

**• Abstract :**

DE4224947 A Compsn. contains (a) 12-25 wt.% of synthetic sulphate and/or sulphonate anionic surfactant, (b) nonionic surfactant in ratio of (a) to (b) of 1.5-6:1, (c) a water-soluble organic builder, (d) a water-insol. inorganic builder, (e) protease to give proteolytic activity of 500-2000 PF/g, and (f) cellulase to give cellulolytic activity of 1-14 CEVU/g.

Pref., (a) the component is above 15 (16-22) wt.% of alkylbenzene sulphonate with linear 9-15C alkyl gps., alpha-sulpho esters from 8-22C (12-18C) fatty acids and 1-6C (1-4C) linear alcohols, or sulpho-fatty acid di-salts from these, ether sulphates and/or 10-20C (12-18C) prim. alkyl sulphates, esp. 12-19% of alkylbenzene sulphonate and 1-5% of alkyl sulphate, or up to 25% (10-25%) of anionic tenside comprising solely alkyl sulphate, or contg. a small amt., pref. not above 30%, w.r.t. the alkyl sulphate, of ether sulphate and/or alkylbenzene sulphonate.

(b) The component is 2-15% of an alkylglycoside and/or alkoxyolate, esp. an ethoxylate and/or propoxylate of a 10-22C (12-18C) alcohol, with degree of alkoxylation of 1-20 (3-10). Part, esp. below 50% (10-35%), is an alkoxyolate of an unsatd. fatty alcohol. The component may be a mixt. of more than 50% (60-90%) of an alkoxyolate of a fatty alcohol with degree of alkoxylation below 7 (4-6), and an alkoxyolate of a fatty alcohol with degree of alkoxylation above 7 (9-12). The ratio of (a) or (b) is 3-6:1 (4-5:1).

ADVANTAGE - The compsn. does not affect fabrics or colours, has high cleaning power, gives a softer wash, and can be stored for several months without change in properties. (Dwg.0/0)

EP-652938 B A particulate enzyme-containing detergent containing a synthetic anionic surfactant of the sulphate and/or sulphonate type, a nonionic surfactant, a water-soluble organic builder, a water-insoluble inorganic builder, characterised in that it contains 10% by weight to 25% by weight of anionic surfactant and such a quantity of nonionic surfactant that the ratio by weight of anionic surfactant to nonionic surfactant is 1.5:1 to 20:1 and protease in such a quantity that it has a proteolytic activity of 1.14 mcatal/g to 4.56 mcatal/g (500 PU/g to 2000 PU/g) and cellulase in such a quantity that it has a cellulolytic activity of 2.85 ncatal/g to 60 ncatal/g (1 CEVU/g to 21 CEVU/g), the nonionic surfactant component consisting of a mixture of a fatty alcohol having a low degree of alkoxylation of less than 7 with a fatty alcohol having a relatively high degree of alkoxylation of more than 7. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4224947 A1 19940203 DW1994-06 C11D-003/386 7p \* AP: 1992DE-4224947 19920729

EP-652938 A1 19950517 DW1995-24 C11D-003/386 Ger FD: Based on WO9403577 AP: 1993EP-0917599 19930720; 1993WO-EP01914 19930720

EP-652938 B1 19970319 DW1997-16 C11D-003/386 Ger 10p FD: Based on WO9403577 AP: 1993EP-0917599 19930720; 1993WO-EP01914 19930720 DSR: AT BE CH DE ES FR IT LI NL

Priority n° : 1992DE-4224947 19920729; 1992DE-4236698 19921030

Covered countries : 9

Publications count : 3

Cited patents : DE4116701; EP-269169; EP-271004; EP-495554; EP-508034 1.Jnl.Ref

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : CASPER H; PUCHTA R; SANDKUEHLER P

**• Accession codes :**

Accession N° : 1994-043688 [06]

Related Acc. N° : 1994-065668

Sec. Acc. n° CPI : C1994-019535

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12B D11-A01

D11-A01A D11-A01B D11-A02 D11-A06

E07-A02D E07-A02H E10-A09A E10-

A09B1 E10-A09B4 E10-E04M3

Derwent Classes : A97 D16 D25 E19

**• Update codes :**

Basic update code : 1994-06

Equiv. update code : 1995-24; 1997-16

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 42 24 947 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 11 D 3/386**  
C 11 D 1/83  
// (C11D 3/386,1:22,  
1:14,1:68,1:72,9:02,  
3:12,3:04,3:20,  
3:37)C11D 11/00,  
17/00

DE 42 24 947 A 1

②① Aktenzeichen: P 42 24 947.3  
②② Anmeldetag: 29. 7. 92  
②③ Offenlegungstag: 3. 2. 94

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Sandkühler, Peter, Dr., 4010 Hilden, DE; Casper,  
Hannelore, 4006 Erkrath, DE; Puchta, Rolf, Dr., 5657  
Haan, DE

⑤④ Enzymhaltiges Waschmittel

⑤⑦ Bei einem partikelförmigen enzymhaltigen Waschmittel, enthaltend synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ, nichtionisches Tensid, wasserlösliche organische Buildersubstanz und wasserunlösliche anorganische Buildersubstanz, sollte die Reinigungsleistung bei Einsatz textilweichmachender Cellulase unter Vermeidung von Enzymdesaktivierung und ohne Verlust an Weichmachungsleistung bei Anwesenheit von Aniontensid und proteolytischem Enzym verbessert werden. Dies gelang durch Optimierung der Bestandteile, insbesondere der Tensidkomponente, im wesentlichen dadurch, daß das Mittel 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% Aniontensid und so viel nichtionisches Tensid, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 1,5 : 1 bis 6 : 1 beträgt, sowie Protease in einer solchen Menge enthält, daß es eine proteolytische Aktivität von 500 PE/g bis 2000 PE/g und Cellulase in einer solchen Menge enthält, daß es eine cellulolytische Aktivität von 1 CEVU/g bis 14 CEVU/g aufweist.

DE 42 24 947 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft partikelförmige Waschmittel, die Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ, nichtionisches Tensid, wasserlösliche organische Buildersubstanz, wasserunlösliche anorganische Buildersubstanz, proteolytisches Enzym und cellulolytisches Enzym enthalten.

Waschmittel und Waschhilfsmittel, welche Enzyme enthalten, sind seit langer Zeit bekannt. Insbesondere proteolytische Enzyme werden seit über 60 Jahren in Textilwaschmitteln eingesetzt und haben sich als sehr reinigungswirksamer Bestandteil gegenüber Eiweißanschmutzungen bewährt. Demgegenüber liegt die vorteilhafte Wirkung von cellulolytischen Enzymen nicht primär auf dem Gebiet der Entfernung von Textilanschmutzungen, sondern beruht eher auf den textilweichmachenden, farbaufrischenden und textiloberflächenbildverbessernden Eigenschaften dieses Enzyms. Cellulasehaltige Waschmittel sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 120 528, betreffend ein textilweichmachendes Waschmittel, welches 2 bis 50 Gew.-% Aniontensid und/oder nichtionisches Tensid, 0,5 bis 15 Gew.-% eines tertiären Amins und eine Cellulase enthält, EP 177 165, betreffend ein textilweichmachendes Waschmittel, welches ein Tonmineral und Cellulase enthält, EP 173 398, betreffend ein Waschmittel, das Cellulase und ein mono- oder di-langkettiges, primäres oder sekundäres Amin enthält, EP 173 397, betreffend ein alkalisches Waschmittel, das 2 bis 50 Gew.-% Aniontensid und/oder nichtionisches Tensid, 0,5 bis 15 Gew.-% kationischen Gewebeweichmacher, bis zu 80 Gew.-% Builder und eine Cellulase aus Pilzen enthält, und EP 269 169, betreffend ein Waschmittel, das Cellulase und ein Di- oder Polyamin mit tertiärem Stickstoff bzw. eine entsprechende Ammoniumverbindung enthält, bekannt. Diese bekannten Mittel weisen neben einer nicht in jedem Fall befriedigenden Reinigungsleistung den Nachteil auf, daß neben der textilweichmachenden Cellulase weitere gewebeweichmachende Stoffe eingesetzt werden müssen. Außerdem besteht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cellulase und wegen ihrer guten Reinigungsleistung bevorzugten Aniontensiden vom Sulfat- oder Sulfonat-Typ im Waschmittel die Gefahr der Enzymdesaktivierung und damit des Verlustes an Weichmachungsleistung, welche bei zusätzlicher Anwesenheit von proteolytischem Enzym noch verstärkt wird.

Es bestand folglich die Aufgabe, ein hoch reinigungswirksames, Builder, Aniontensid und nichtionisches Tensid enthaltendes Waschmittel zu entwickeln, welches unter Vermeidung der genannten Nachteile wäscheweichmachende Cellulase und eiweißentfernende Protease enthält.

Diese Aufgabe wurde durch die Optimierung des Tensidsystems hin auf eine bestimmte Mischung aus synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ und nichtionischem Tensid gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein partikelförmiges enzymhaltiges Waschmittel, enthaltend synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ, nichtionisches Tensid, wasserlösliche organische Buildersubstanz, wasserunlösliche anorganische Buildersubstanz, proteolytisches Enzym und cellulolytisches Enzym, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% Aniontensid und so viel nichtionisches Tensid enthält, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 1,5 : 1 bis 6 : 1 beträgt, sowie Protease in einer solchen Menge enthält, daß es eine proteolytische Aktivität von 500 PE/g bis 2000 PE/g und Cellulase in einer solchen Menge enthält, daß es eine cellulolytische Aktivität von 1 CEVU/g bis 14 CEVU/g, vorzugsweise 1 CEVU/g bis 8 CEVU/g aufweist.

Die erfindungsgemäßen partikelförmigen Waschmittel enthalten synthetisches anionisches Tensid des Sulfat- oder Sulfonat-Typs in Mengen von 12 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise über 15 Gew.-% und insbesondere von 16 Gew.-% bis 22 Gew.-%. Geeignete Sulfonat-Tenside sind insbesondere Alkylbenzolsulfonate mit linearen C<sub>9</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylgruppen am Benzolkern, die als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen. Zu den geeigneten Aniontensiden des Sulfonat-Typs gehören weiterhin die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltetroxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die von diesen ableitbaren Sulfofettsäuredisalze.

Zu den brauchbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören insbesondere primäre Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltetroxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden.

Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate, in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel 12 Gew.-% bis 19 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat und 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkylsulfat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, Aniontensid, das vorzugsweise vollständig aus Alkylsulfat besteht, aber geringe Anteile, insbesondere nicht über 30 Gew.-%, bezogen auf die Alkylsulfat-Komponente, anderes Aniontensid, insbesondere Ethersulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat, enthalten kann.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden, die in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere von 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sind, gehören

Alkylglykoside und die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate und/oder Propoxyate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxyierungsgrad der Alkohole liegt dabei zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden, wobei der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gebrauchte Alkoxyierungsgrad dem molaren Verhältnis von Alkohol zu Alkylenoxid entspricht. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxyate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxyate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Dabei ist es von Vorteil, wenn ein Teil, vorzugsweise unter 50 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% der eingesetzten nichtionischen Tenside ein Alkoxyierungsprodukt, insbesondere ein Ethoxyierungsprodukt, eines ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkohols, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehören, ist. Außerdem sind entsprechende Ethoxyierungs- und/oder Propoxyierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Besonders gute Reinigungseigenschaften besitzen die erfindungsgemäßen Mittel, wenn die nichtionische Tensidkomponente aus einem Gemisch niedrig alkoxylierter Fettalkohole (Alkoxyierungsgrad unter 7, vorzugsweise 4 bis 6) mit höher alkoxylierten Fettalkoholen (Alkoxyierungsgrad über 7, vorzugsweise 9 bis 12) besteht, in dem mehr als 50 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 90 Gew.-% des niedrig alkoxylierten Anteils enthalten ist.

Bei den genannten Aniontensiden und nichtionischen Tensiden ist wichtig, daß sie in den erfindungsgemäßen Mitteln in Gewichtsverhältnissen von Aniontensid zu nichtionischem Tensid von 1,5 : 1 bis 6 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 5 : 1 enthalten sind.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zu den genannten Tensiden bis zu 6 Gew.-% Seife, das heißt ein Alkali- oder Ammoniumsalz einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure. Dabei wird bei Seifengehalten von mindestens 2 Gew.-% ein besonders gutes Einspülverhalten der Mittel beobachtet. Derartige Seifengehalte sind daher und auch wegen der schaumregulierenden Wirkung besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß brauchbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 1 CEVU/g bis 14 CEVU/g ("Cellulose Viscosity Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Carboxymethylcellulose bei pH 9,0 und 40°C, wie in der Novo Nordisk Publikation AF 253 beschrieben), vorzugsweise 1,1 CEVU/g bis 4,5 CEVU/g und insbesondere 1,5 CEVU/g bis 4 CEVU/g aufweist.

Ebenso ist die erfindungsgemäß brauchbare Protease ein aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbares Enzym mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich. Geeignete Proteasen sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP 416 967 oder EP 394 352 bekannt. Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 500 PE/g bis 2000 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), vorzugsweise 600 PE/g bis 1800 PE/g und insbesondere 750 PE/g bis 1250 PE/g aufweist.

Die genannten Enzyme werden in den erfindungsgemäßen partikelförmigen Waschmitteln in an Trägerstoffe adsorbierter Form, in Hüllsubstanzen eingebettet oder in Form üblicher Granulate mit anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien, wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, den deutschen Offenlegungsschriften DT 20 32 766 oder DE 40 41 752 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 168 526, EP 170 360, EP 270 608 oder EP 304 331 beschrieben, eingesetzt. Dabei können Cellulase und Protease in zwei getrennten Partikeln enthalten sein oder in Form eines Mehrenzym-Granulats, wie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 90/09440 oder WO 90/09428 sowie dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten als wasserunlösliches, wasserdispergierbares anorganisches Buildermaterial kristallines oder amorphes Alkalialumosilikat in Mengen von vorzugsweise 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 12 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 45 bis 55 Gew.-%. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate, insbesondere Zeolith NaA und NaX, bevorzugt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Geeignete wasserlösliche organische Buildersubstanzen sind insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die genannten Säuren werden üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% und besonders

bevorzugt von 2,5 Gew.-% bis 5,5 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen normalerweise einen pH-Wert (1-gewichtsprozentige Lösung in destilliertem Wasser) von 8,5 bis 11 auf. Zur Einstellung eines gewünschtenfalls schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung können die erfindungsgemäßen Mittel feste anorganische und/oder organische Säuren bzw. saure Salze, beispielsweise Alkalihydrogensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutarsäure, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 6 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile enthalten, zu denen insbesondere weitere Tenside, vorzugsweise Amphotenside, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren und/oder Polyphosphonsäuren bzw. deren Salze, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, und Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, gehören. Derartige Inhaltsstoffe können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von jeweils bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthalten sein. Auch die Einarbeitung weiterer Enzyme, zu denen insbesondere Lipase zu rechnen ist, ist möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung von wäßrigen Aufschlämmungen vorgenommen werden, welche die thermisch belastbaren Inhaltsstoffe enthalten, und anschließendes Vermischen des erhaltenen Basispulvers mit den thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen in erster Linie die enzymatischen Bestandteile, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer, wobei auch flüssige bzw. verflüssigte Bestandteile durch Aufsprühen zugemischt werden können. Die Sprühtrocknung der zum tensid- und builderhaltigen Basispulver führenden wäßrigen Aufschlämmung erfolgt in üblicherweise dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, in deren oberem Teil die Aufschlämmung durch Druckdüsen zu feinen Tröpfchen versprüht wird, die sich unter Einwirkung der Schwerkraft in den unteren Teil des Sprühturms bewegen und dabei mit heißen Trocknungsgasen in Kontakt kommen, die im Gleichstrom oder vorzugsweise im Gegenstrom zu den zu trocknenden Partikeln geführt werden.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen partikelförmigen Waschmittel weisen vorzugsweise Schüttgewichte von 300 g/l bis 600 g/l auf. Sie sind farb- und gewebeschonend in der Anwendung, weisen ausgezeichnete Reinigungsleistungen auf, ergeben signifikant weichere Wäsche als entsprechend aufgebaute, Cellulase-freie oder ein nicht-erfindungsgemäßes Tensidsystem enthaltende Waschmittel und verlieren ihre positiven Eigenschaften auch nach Lagerung über mehrere Monate nicht.

## Beispiele

## Beispiel 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der Mittel [Gew.-%]

Bestandteil	M1	M2	M3
1) Na-ABS <sup>a)</sup>	18	13	15
2) Na-Alkylsulfat <sup>b)</sup>	-	3	-
3) Niotensid I <sup>c)</sup>	1,5	0,5	-
4) Niotensid II <sup>d)</sup>	1,5	1	-
5) Niotensid III <sup>e)</sup>	1,5	1	-
6) Niotensid IV <sup>f)</sup>	-	-	2
7) Niotensid V <sup>g)</sup>	-	-	6
8) Zeolith Na-A <sup>h)</sup>	50	15	42
9) Na-Silikat <sup>i)</sup>	-	-	5
10) Na-Carbonat	-	-	12
11) Na-Sulfat	1	45	1
12) Polycarboxylat <sup>j)</sup>	5	3	5
13) Na-Hydrogensulfat	-	3	-
14) Org. Säure <sup>k)</sup>	3	-	-
15) Wasser	14,5	11,8	10,1
16) Na-C <sub>12/18</sub> -Seife	3	3	1
17) Protease <sup>l)</sup>	0,6	0,4	0,5
18) Cellulase <sup>m)</sup>	0,4	0,3	0,4

b) Lineares C<sub>16/18</sub>-Alkylsulfat (Sulfofon<sup>(R)</sup> T, Hersteller Henkel)c) 5-fach ethoxylierter C<sub>16/18</sub>-Fettalkohol

d) 5-fach ethoxylierter Cetyl-/Oleylalkohol

e) 10-fach ethoxylierter Cetyl-/Oleylalkohol

f) 7-fach ethoxylierter C<sub>14/15</sub>-Oxoalkohol (Dobanol<sup>(R)</sup> 45-7, Hersteller Shell)g) 4-fach ethoxylierter C<sub>14/15</sub>-Oxoalkohol (Dobanol<sup>(R)</sup> 45-4, Hersteller Shell)

h) berechnet als wasserfrei

i) Verhältnis SiO<sub>2</sub> zu Na<sub>2</sub>O : 3,0j) Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (Sokalan<sup>(R)</sup> CP 5, Hersteller BASF)k) Gemisch aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure (Sokalan<sup>(R)</sup> DCS, Hersteller BASF)l) BLAP<sup>(R)</sup>-Granulat, Hersteller Biozymm) Celluzyne<sup>(R)</sup>-Granulat, Hersteller Novo

Die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Mittel M1 bis M3 mit den in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften wurden durch Vermischen eines sprühgetrockneten Basispulvers, welches die Bestandteile 1) bis 15) enthielt und auf das Komponente 16) nachträglich aufgedüst worden war, mit den Komponenten 17) bis 18) hergestellt. Die angegebenen Mengenanteile beziehen sich jeweils auf fertiges Mittel.

Tabelle 2

## Eigenschaften

	M1	M2	M3
Schüttgewicht [g/l]	400	320	550
Protease-Aktivität [PE/g]	1050	700	950
Cellulase-Aktivität [CEVU/g]	2,8	2,1	2,8

## Patentansprüche

1. Partikelförmiges enzymhaltiges Waschmittel, enthaltend synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ, nichtionisches Tensid, wasserlösliche organische Buildersubstanz, wasserunlösliche anorganische Buildersubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß es 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% Aniontensid und so viel nichtionisches Tensid, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 1,5 : 1 bis 6 : 1 beträgt, sowie Protease in einer solchen Menge enthält, daß es eine proteolytische Aktivität von 500 PE/g bis 2000 PE/g und Cellulase in einer solchen Menge enthält, daß es eine cellulolytische Aktivität von 1 CEVU/g bis 14 CEVU/g aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es über 15 Gew.-%, insbesondere von 16 Gew.-% bis 22 Gew.-% Aniontensid in Form von Alkylbenzolsulfonat mit linearen C<sub>9</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylgruppen, der sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden  $\alpha$ -Sulfoester, der von diesen ableitbaren Sulfofettsäuresalze, Ethersulfat und/oder primärem Alkylsulfat mit 10 bis 20 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 12 Gew.-% bis 19 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat und 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkylsulfat enthält oder bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, Aniontensid enthält, das entweder vollständig aus Alkylsulfat besteht oder geringe Anteile, insbesondere nicht über 30 Gew.-%, bezogen auf die Alkylsulfat-Komponente, Ethersulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat, enthalten kann.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid in Form von Alkylglykosiden und/oder Alkoxyaten, insbesondere Ethoxyaten und/oder Propoxyaten von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, bei denen der Alkoxyierungsgrad der Alkohole zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 3 und 10 liegt, enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil, insbesondere unter 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% des nichtionischen Tensids ein Alkoxylierungsprodukt eines ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkohols ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionische Tensidkomponente aus einem Gemisch niedrig alkoxylierten Fettalkohols mit einem Alkoxyierungsgrad unter 7, insbesondere 4 bis 6, mit einem höher alkoxylierten Fettalkohol mit einem Alkoxyierungsgrad über 7, insbesondere 9 bis 12 besteht, in dem mehr als 50 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 90 Gew.-% des niedrig alkoxylierten Anteils enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Aniontensid zu nichtionischem Tensid 3 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine proteolytische Aktivität von 600 PE/g bis 1800 PE/g, insbesondere von 750 PE/g bis 1250 PE/g aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine cellulolytische Aktivität von 1 CEVU/g bis 8 CEVU/g, bevorzugt 1,1 CEVU/g bis 4,5 CEVU/g und insbesondere von 1,5 CEVU/g bis 4 CEVU/g aufweist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure enthält.



11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 65 Gew.-% kristallines oder amorphes Alkalialumosilikat, bis zu 60 Gew.-% weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Polycarbonsäuresalze als wasserlösliche organische Builder-substanzen und nicht über 6 Gew.-% feste anorganische und/oder organische Säuren bzw. saure Salze enthält.

5

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 12 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 Gew.-% bis 55 Gew.-% Alkalialumosilikat, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen, und 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 5,5 Gew.-% Polycarbonsäuresalze enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% feste anorganische und/oder organische Säuren bzw. saure Salze enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

11, 21